

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-45346

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/12	3 1 3 A			
H 0 1 G 4/12	3 5 8			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-175544

(22)出願日 平成6年(1994)7月27日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 川本 光俊

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 浜地 幸生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(54)【発明の名称】 鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器

(57)【要約】

【目的】1000℃以下の低温で焼結し、かつ、誘電率が高くしかも十分な機械的強度を有する鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器を提供する。

【構成】pHが2.0以下のエッチング液でエッチングしたときのエッチング厚みが0.1~0.15μmであり、かつ、X線回折分析データをもとに、二次相含有率(%)=(各二次相の主ピーク強度の和)/(各二次相の主ピーク強度の和+主相の主ピーク強度)×100で表した二次相含有率が1.0%以下であることを特徴とする、鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 pHが2.0以下のエッチング液でエッチングしたときのエッチング厚みが0.1~0.15  $\mu$ mであり、かつ、X線回折分析データをもとに、  
 二次相含有率(%) = (各二次相の主ピーク強度の和) / (各二次相の主ピーク強度の和 + 主相の主ピーク強度)  $\times 100$

で表した二次相含有率が1.0%以下であることを特徴とする、鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器。

【請求項2】 エッチング液が、塩酸、フッ酸、硝酸のうち少なくとも1つからなり、かつ、エッチング時間が5~10秒であることを特徴とする請求項1記載の鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、積層セラミックコンデンサの誘電体として用いられる鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、誘電体磁器として、チタン酸バリウムを主成分とするものが広く実用化されているが、このチタン酸バリウムを主成分とするものは、通常1300~1400℃という高い焼結温度を必要とした。このため、これを積層セラミックコンデンサの誘電体として用いる場合には、内部電極としてこの焼結温度に耐え得る材料、例えば白金、パラジウム等の高価な貴金属を使用しなければならず、製造コストが高くなるという欠点があった。

【0003】 したがって、積層セラミックコンデンサの製造コストを低減させるために、銀等を主成分とする安価な金属を内部電極に使用できるような、できるだけ低温、特に1000℃以下で焼結できる磁器組成物が必要とされた。そして、誘電体磁器の特性としては、誘電率が高く誘電損失が小さく、絶縁抵抗が高いことが基本的に要求されていた。

【0004】 このような要求に答えるために、1000℃以下の低温で焼結できる磁器組成物として、Pb( $\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}$ ) $\text{O}_3$ -PbZr $\text{O}_3$ 系(特開昭55-21850号公報)、Pb( $\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}$ ) $\text{O}_3$ -PbZr $\text{O}_3$ -Pb( $\text{Mn}_{2/3}\text{W}_{1/3}$ ) $\text{O}_3$ 系(特開昭55-23058号公報)、Pb( $\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ ) $\text{O}_3$ -Pb( $\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2}$ ) $\text{O}_3$ -PbTi $\text{O}_3$ 系(特開昭58-60670号公報)等の鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器組成物が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年、前記複合ペロブスカイト型誘電体磁器組成物がチップタイプの積層セラミックコンデンサの誘電体として用いられるにしたがって、従来の誘電率が高く誘電損失が小さく、絶縁抵抗が高いことに加えて、磁器の機械的強度が

2

大きいことが特に必要となってきた。

【0006】 即ち、チップタイプの積層セラミックコンデンサを回路基板に実装したときに、回路基板と積層セラミックコンデンサとの熱膨張係数の違いや、あるいは回路基板の撓み等によって、積層セラミックコンデンサに機械的な歪みが加わっても破損しないように、積層セラミックコンデンサを構成する誘電体磁器の機械的強度を高めておく必要がある。

【0007】 しかしながら、従来の鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器は、機械的強度が比較的小さく、クラックが入ったり破損したりする場合があった。

【0008】 そこで、本発明の目的は、上記問題を解決し、1000℃以下の低温で焼結し、かつ、誘電率が高くしかも十分な機械的強度を有する鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器は、pHが2.0以下のエッチング液でエッチングしたときのエッチング厚みが0.1~0.15  $\mu$ mであり、かつ、X線回折分析データをもとに、二次相含有率(%) = (各二次相の主ピーク強度の和) / (各二次相の主ピーク強度の和 + 主相の主ピーク強度)  $\times 100$  で表した二次相含有率が1.0%以下であることを特徴とする。

【0010】 そして、エッチング液が、塩酸、フッ酸、硝酸のうち少なくとも1つからなり、かつ、エッチング時間が5~10秒であることを特徴とする。

【0011】 なお、本発明におけるエッチング厚みは次のように定義した。即ち、エッチング後の磁器表面を電子顕微鏡で観察し、図1に示す結晶粒界面の厚みTの平均値を求めて、それをエッチング厚みとした。

【0012】

【実施例】 以下、本発明の鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器について説明する。

【0013】 (実施例1) まず、出発原料として、工業用のPb $\text{O}$ 、Nb $\text{O}_5$ 、MgO、TiO $_2$ を用意し、これらを95Pb(Mg $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ ) $\text{O}_3$ -5PbTi $\text{O}_3$ (但し、モル%)となるように、まずPb以外の成分を秤量し、イオン交換水を溶媒として16時間ボールミルで混合を行なった。得られた混合粉末を大気中1000℃で2時間仮焼し、粉碎して仮焼粉末を得た。その後、この仮焼粉末とPb $\text{O}$ とを、95Pb(Mg $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ ) $\text{O}_3$ -5PbTi $\text{O}_3$ (但し、モル%)としたときのPb/(Mg+Nb+Ti)のモル比が1.010となるように秤量し、イオン交換水を溶媒として、再び16時間ボールミルで混合を行なった。そして、得られた混合粉末を大気中730℃で2時間仮焼し、粉碎して仮焼粉末を得た。その後、この仮焼粉末に対して、あらかじめ合成しておいたPb(Cu $_{1/2}$ W $_{1/2}$ ) $\text{O}_3$ 粉末を焼結助剤として3wt%添加し混合し

た。

【0014】次に、この混合粉末にトルエン等の有機溶媒、ポリビニルブチラル等のバインダ、およびDOP等の可塑剤を添加し、混合してグリーンシート成形用のスラリーを得た。そして、このスラリーを用いて、厚み50~60 $\mu$ mのグリーンシートをドクターブレード法によって作製した。その後、このグリーンシートを積み重ねて圧着した後、打ち抜き加工あるいは切断加工することによって、直径10mm、厚さ1.0mmの円板試料、および45mm $\times$ 5mm $\times$ 1.5mmの直方体試料を得た。

【0015】次に、これらの試料を大気中で加熱してバインダを除去した後、大気中800~1000℃で2時間焼成して磁器試料を得た。さらに、円板状磁器試料については、その両面に銀ペーストを塗布し、大気中800℃で焼き付けて円板状コンデンサとした。

【0016】次に、得られた円板状コンデンサを用いて比誘電率を求めた。即ち、温度25℃、周波数1kHz、測定電圧1Vrmsの条件下で測定した静電容量と円板状コンデンサの寸法より、比誘電率を算出した。

【0017】また、直方体磁器試料を用いて、3点曲げによる抗折強度を求めた。即ち、オートグラフにて支点間距離を30mmにして試料をセットし、0.5mm/分の速度でクロスヘッドを進ませたときの試料の破壊加重(P)を求め、抗折強度( $\sigma$ ) =  $3PL/2WT^2$  (但し、Lは支点間距離、Tは試料厚み、Wは試料の幅)なる式に基づいて抗折強度を算出した。そして、抗折強度の値としては、20個の値をワイブルプロットし、ワイブル統計解析により得た平均値を採用した。

【0018】次に、二次相含有率を、抗折強度を測定した磁器試料の表面のX線回折分析チャートより、二次相含有率(%) = (各二次相の主ピーク強度の和) / (各二次相の主ピーク強度の和 + 主相の主ピーク強度)  $\times$  100なる式に基づいて算出した。

【0019】また、エッチング厚みを以下のようにして求めた。即ち、抗折強度を測定した試料を、フッ酸に5秒間浸漬させた後、速やかにイオン交換水により水洗した。その後、エッチング済みの磁器試料の表面の電子顕微鏡観察を行ない、その電子顕微鏡写真をもとにして、図1に示すエッチング厚み(T)の平均値を画像解析により求めた。

【0020】以上、二次相含有率、エッチング厚み、比誘電率および抗折強度の値を表1に示す。

【0021】(実施例2) Pb / (Mg + Nb + Ti) のモル比を1.005とした以外は、実施例1と同様にして、円板状コンデンサおよび直方体磁器試料を作製し、二次相含有率、エッチング厚み、比誘電率および抗折強度を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0022】(実施例3) Pb / (Mg + Nb + Ti) のモル比を1.000とした以外は、実施例1と同様にして、円板状コンデンサおよび直方体磁器試料を作製し、二次相含有率、エッチング厚み、比誘電率および抗折強度を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0023】(実施例4) Pb / (Mg + Nb + Ti) のモル比を1.020とした以外は、実施例1と同様にして、円板状コンデンサおよび直方体磁器試料を作製し、二次相含有率、エッチング厚み、比誘電率および抗折強度を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0024】(比較例1) Pb / (Mg + Nb + Ti) のモル比を0.975とした以外は、実施例1と同様にして、円板状コンデンサおよび直方体磁器試料を作製し、二次相含有率、エッチング厚み、比誘電率および抗折強度を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0025】(比較例2) Pb / (Mg + Nb + Ti) のモル比を0.985とした以外は、実施例1と同様にして、円板状コンデンサおよび直方体磁器試料を作製し、二次相含有率、エッチング厚み、比誘電率および抗折強度を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0026】(比較例3) Pb / (Mg + Nb + Ti) のモル比を0.990とした以外は、実施例1と同様にして、円板状コンデンサおよび直方体磁器試料を作製し、二次相含有率、エッチング厚み、比誘電率および抗折強度を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0027】(比較例4) Pb / (Mg + Nb + Ti) のモル比を0.995とした以外は、実施例1と同様にして、円板状コンデンサおよび直方体磁器試料を作製し、二次相含有率、エッチング厚み、比誘電率および抗折強度を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0028】(比較例5) Pb / (Mg + Nb + Ti) のモル比を1.030とした以外は、実施例1と同様にして、円板状コンデンサおよび直方体磁器試料を作製し、二次相含有率、エッチング厚み、比誘電率および抗折強度を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	二次相含有率 (%)	エッチング厚み ( $\mu\text{m}$ )	比誘電率	抗折強度 (MPa)
実施例1	0.4	0.13	16000	130
実施例2	0.6	0.10	17500	120
実施例3	1.0	0.10	17000	110
実施例4	0.4	0.15	15000	120
比較例1	3.7	0.08	14000	80
比較例2	2.5	0.08	15000	85
比較例3	2.0	0.08	16000	95
比較例4	1.5	0.10	16500	100
比較例5	0.4	0.20	13000	90

【0030】表1に示す結果から明らかなように、本発明の実施例1～4においては、比誘電率が15000以上であって、抗折力が110MPa以上という大きな磁器強度が得られている。それに対して、本発明の範囲外の比較例1～5においては、抗折力が80～100MPaという相対的に小さい磁器強度しか得られていない。

【0031】なお、本発明において、エッチング厚みを0.1 $\mu\text{m}$ 以上0.15 $\mu\text{m}$ 以下と限定したのは、エッチング厚みが0.1 $\mu\text{m}$ 未満の場合は、比較例1～3に示すように抗折強度が低下し、エッチング厚みが0.15 $\mu\text{m}$ を超えると、比較例5に示すように比誘電率および抗折強度が低下するからである。また、二次相含有率を1.0%以下としたのは、二次相含有率が1.0%を超えると、比較例4に示すように抗折強度が低下するからである。

【0032】また、上記実施例においては、95Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-5PbTiO<sub>3</sub>系誘電体磁器の場合について説明しているが、本発明はこれのみに限定されるものではない。即ち、例えばPb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>系、Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>系、Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb

(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>系等の鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器であれば、同様の結果が得られる。

【0033】また、上記実施例においては、フッ酸に5秒間浸漬してエッチング厚みを求めているが、これのみに限定されるものではない。即ち、塩酸、フッ酸、硝酸のうち少なくとも1つからなるpHが2以下のエッチング液で5～10秒間エッチングすることによって、同様の結果が得られる。

【0034】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、二次相含有率を1.0%以下に、エッチング厚みを0.1～0.15 $\mu\text{m}$ 以内に抑えるることにより、1000℃以下の低温で焼結し、かつ、誘電率が高くしかも十分な機械的強度を有する鉛系複合ペロブスカイト型誘電体磁器を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】エッチング後の磁器表面を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 結晶粒
- 2 結晶粒界
- T 結晶粒界層の厚み

【図1】

